

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-003144

(43)Date of publication of application : 07.01.1997

(51)Int.Cl.

C08F290/04

C08F 2/22

(21)Application number : 07-177946

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1995

(72)Inventor : NAKANISHI KAZUKO
KOJIMA SHIRO

(54) PRODUCTION OF WATER-BASE RESIN DISPERSION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a water-base resin dispersion which gives a film having an excellent water resistance and satisfactory gloss, hardness, water repellency, etc., by subjecting a specific macromonomer and a specific unsatd. monomer to emulsion copolymn. in a water-base medium.

CONSTITUTION: This water-base resin dispersion is obtd. by the emulsion copolymn. of a radical-polymerizable macromonomer having amine or ammonium carboxylate groups (e.g. a macromonomer obtd. by copolymerizing methyl methacrylate with t-butyl methacrylate in the presence of 3-mercaptopropionic acid, reacting the resultant copolymer having a COOH group at one molecular end with glycidyl methacrylate, decomposing the t-butyl ester groups to convert them into COOH groups, and neutralizing the COOH groups of the resultant product with an ammonia water) and an ethylenically unsatd. monomer (e.g. butyl methacrylate, styrene, and butyl acrylate) in a water-base medium (e.g. water).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-3144

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/04	M R R		C 0 8 F 290/04	M R R
2/22	M C B		2/22	M C B

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-177946	(71) 出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月22日	(72) 発明者	中西 和子 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者	児島 史郎 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 水性樹脂分散体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐水性に優れ、かつ光沢、硬度または撥水等の特性を具備する皮膜の形成に好適な水性樹脂分散体の製造方法の提供。

【構成】 水性媒体中で、カルボキシル基のアミン塩またはアンモニウム塩単位を有するラジカル重合性マクロモノマーおよびエチレン性不飽和モノマーを乳化共重合することを特徴とする水性樹脂分散体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体中で、カルボキシル基のアミン塩またはアンモニウム塩単位を有するラジカル重合性マクロモノマーおよびエチレン性不飽和モノマーを乳化共重合することを特徴とする水性樹脂分散体の製造方法。

【請求項2】 カルボキシル基のアミン塩またはアンモニウム塩単位を0.2～5.0ミリモル/gの割合で有するラジカル重合性マクロモノマーを用い、該マクロモノマーとエチレン性不飽和モノマーの共重合割合が、3～50重量%対97～50重量%である請求項1記載の水性樹脂分散体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗料または粘着剤等として好適な水性樹脂分散体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術およびその問題点】近年、世界的な溶剤規制の強化に伴い、塗料、コーティング剤、粘接着剤、成形材料、医用材料、電子材料等の分野では、無溶剤化、水性化の流れがある。しかしながら、例えば乳化剤を用いる乳化重合等によって得られる水性樹脂分散体を溶剤型の樹脂製品に代えて、各種用途に使用しようとする、該樹脂分散体に含まれる乳化剤が原因で耐水性に劣るという問題があった。上記問題を解決するために、乳化剤としてアニオン性反応性乳化剤の使用が提案されている（特開平3-76765号公報）。この方法においては、反応性乳化剤は、他の単量体と共重合して重合体の構成単位に組み込まれるために、低分子量の乳化剤を用いる方法より耐水性が向上する。しかしながら、上記反応性乳化剤を使用して得られる水性樹脂分散体も、なお耐水性が十分とは言えず、用途的な制約があった。

【0003】他方、カルボキシル基を含有するラジカル重合性マクロモノマーが知られている（特開平1-178512号公報）が、かかるマクロモノマーを水性樹脂分散体の製造における反応性乳化剤として用いることは、該マクロモノマーが水溶性に劣りそのために十分な乳化特性を有していないとの理由により、そのような検討自体がなされていなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、水性乳化重合において、カルボキシル基含有マクロモノマーをアミンまたはアンモニアで中和して得られるマクロモノマーを、他のエチレン性不飽和モノマーの共重合モノマーとして用いることにより、得られる水性樹脂分散体から形成される皮膜が耐水性に極めて優れ、かつマクロモノマーの主構成単位に由来する光沢、硬度または撥水等の特性が皮膜表面に効果的に発現することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、水性媒体中で、カル

ボキシル基のアミン塩またはアンモニウム塩単位を有するラジカル重合性マクロモノマーおよびエチレン性不飽和モノマーを乳化共重合することを特徴とする水性樹脂分散体の製造方法である。

【0005】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明におけるマクロモノマーすなわちカルボキシル基のアミン塩またはアンモニウム塩単位を有するラジカル重合性マクロモノマー（以下カルボキシレート基含有マクロモノマーという）は、カルボキシル基を一構成単位とするビニル重合体の片末端にラジカル重合性基の結合したマクロモノマー（以下カルボキシル基含有マクロモノマーという）を、アミンまたはアンモニアで中和することにより得られる。カルボキシル基含有マクロモノマーは、公知の製造法（例えば特開平1-268709号公報）により製造でき、その概略は、後処理によってカルボキシル基に変換可能な構成単位を有するビニル重合体からなるマクロモノマーを一旦合成した後に、該マクロモノマーに加熱等の操作を加えることにより、マクロモノマー側にカルボキシル基を発生させるという方法である。

【0006】カルボキシル基含有マクロモノマーの好ましい製法について、具体的に説明すると、以下のとおりである。すなわち、例えば3-メルカプトプロピオン酸等のカルボキシル基およびチオール基を有する化合物の存在下に、tert-ブチルメタクリレートおよびその他のビニル単量体をラジカル共重合させ、片末端にカルボキシル基を有するビニル重合体を得る。該ビニル重合体の末端カルボキシル基に、グリシジルメタクリレートを付加させ末端にエチレン性重合性基を導入する。次いで酸触媒下に加熱して、tert-ブチルメタクリレート単量体単位におけるtert-ブチル基を分解させて、カルボキシル基含有マクロモノマーを得る。

【0007】上記方法において、後処理によりカルボキシル基含有単量体単位に変換される単量体（以下カルボキシル基導入単量体という）すなわちtert-ブチルメタクリレート等と共に用いられる、他のビニル単量体としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸パーフルオロアルキル等の（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルおよびスチレン等が挙げられる。カルボキシル基導入単量体とその他のビニル単量体の共重合割合は、カルボキシル基導入単量体3～60重量%およびその他のビニル単量体97～40重量%が好ましい。

【0008】カルボキシル基含有マクロモノマーにおけるカルボキシル基量としては、0.2～5.0ミリモル/g

が好ましい。カルボキシル基含有マクロモノマーの好ましい数平均分子量は1,000~20,000である。

【0009】上記カルボキシル基含有マクロモノマーは、アミンまたはアンモニアで中和される。本発明においては、アンモニアまたは低沸点のアミンによってカルボキシル基を中和することが好ましく、具体的には常圧における沸点が140℃以下のアミンが好ましく、かかるアミンとしては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、N-メチルモルホリン、*tert*-ブタノールアミン、モルホリンおよびジメチルエタノールアミン等が挙げられる。マクロモノマーにおけるカルボキシル基の中和剤として、アンモニアまたは低沸点のアミンが用いられると、最終的に得られる水性樹脂分散体から塗膜を形成した場合、塗膜乾燥の際の加熱によりアンモニアまたはアミンが容易に蒸発する結果、耐水性に優れた塗膜が得られる。

【0010】カルボキシル基の中和は、部分中和または完全中和のいずれでもよいが、好ましい中和率は50~100%である。それによって得られるカルボキシレート基含有マクロモノマーにおけるカルボキシレート基の好ましい量は、0.2~5.0ミリモル/gである。マクロモノマーにおけるカルボキシレート基の量が、0.2ミリモル/g未満であると、マクロモノマーの主構成単位が疎水性単量体単位である場合に安定な乳化重合が困難となるし、また得られる水性樹脂分散体から形成される皮膜の表面にマクロモノマー固有の物性が発現し難い。一方、マクロモノマーにおけるカルボキシレート基の量が5.0ミリモル/gを越えると、水性樹脂分散体による皮膜等の耐水性が損なわれ易い。

【0011】本発明においては、水性媒体中で上記カルボキシレート基含有マクロモノマーと他のエチレン性不飽和モノマーを乳化共重合させる。上記エチレン性不飽和モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸アルキルまたは(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル等の各種(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ブタジエン、イソプレンおよびスチレン等が挙げられる。カルボキシレート基含有マクロモノマーと他のエチレン性不飽和モノマーの共重合割合は、マクロモノマー3~50重量%および他のエチレン性不飽和モノマー97~50重量%が好ましい。マクロモノマーの使用量が、3重量%未満であるとマクロモノマーにより導入しようとする物性が水性樹脂分散体において発現し難く、一方50重量%を越えると高濃度で安定な重合が困難となる。

【0012】本発明における水性媒体中での乳化共重合は、以下のような実施形態によって行うことができる。それぞれの実施形態において、重合温度は通常50~90℃であり、重合時間は1~10時間が好ましい。

①エチレン性不飽和モノマーとカルボキシレート含有マ

クロモノマーを、乳化剤の存在下に水性媒体中に乳化分散させてプレエマルジョンを調製し、これを重合開始剤を含む水中に供給して重合させるプレエマルジョン法。油溶性重合開始剤を用いて、それをプレエマルジョン中に入れて使用してもよい。

②乳化剤および重合開始剤を含む所定温度の水中へ、エチレン性不飽和モノマーとカルボキシレート含有マクロモノマーを供給して重合させる方法。

③カルボキシレート含有マクロモノマー、乳化剤および重合開始剤を含む所定温度の水中へ、エチレン性不飽和モノマーを供給して重合させる方法。

【0013】本発明におけるカルボキシレート含有マクロモノマーは、乳化剤としての作用も有するため、それを用いる本発明においては、該マクロモノマーの使用量が比較的に多ければ、他の乳化剤を使用しないで安定に乳化重合を行うことができるし、また併用される他の乳化剤を大幅に減量できる。例えば、カルボキシル基のアミン塩またはアンモニア塩単位を1ミリモル/gの割合で有するカルボキシレート含有マクロモノマーを使用する場合、マクロモノマーの共重合割合が40重量%以上であれば、他の乳化剤の併用は不要である。他の乳化剤を使用せずに、カルボキシレート含有マクロモノマーおよびエチレン性不飽和モノマーを水性乳化共重合して得られる水性樹脂分散体は、フリーの乳化剤を含有しないために耐水性に優れた皮膜を形成できる。

【0014】本発明における水性乳化共重合に使用し得る乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホ琥珀酸ナトリウムおよびナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステルおよびソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。

【0015】重合開始剤としては、水溶性重合開始剤および油溶性重合開始剤のいずれも使用でき、具体的には、ベンゾイルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソブチルアミド、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等のアゾ系化合物、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、これらの過硫酸塩と亜硫酸塩等の還元剤からなるレドックス系開始剤等が挙げられる。重合開始剤の使用量は、マクロモノマーとエチレン性不飽和モノマーの合計量100重量部当たり、0.01~5重量部が好ましく、さらに好ましくは0.1~3重量部である。

【0016】本発明によって得られる水性樹脂分散体は、塗料、コーティング剤、接着剤または粘着剤等の用途に好適であり、水性樹脂分散体を構成する主要な単量体単位は、その用途に応じて適宜選択される。水性樹脂分散体を塗料用樹脂として用いる場合、カルボキシレ-

ト含有マクロモノマーの主要単量体単位は、各種（メタ）メタクリル酸エステルおよびスチレン等が適しており、また該マクロモノマーと共重合させるエチレン性不飽和モノマーにも、（メタ）メタクリル酸エステルおよびスチレン等が適している。また、粘着剤用の水性樹脂分散体における主要な単量体単位は、炭素数が4以上のアルキル基を有する（メタ）メタクリル酸アルキルが好ましい。

【0017】以下に実施例及び比較例を挙げて、本説明を更に具体的に説明する。なお、各例における「部」は「重量部」である。

<参考例1>

（マクロモノマーAの合成）メチルメタクリレート85部とtert-ブチルメタクリレート15部を、酢酸ブチル中へ、重合温度90℃にて窒素気流下に滴下しながら、アゾビスイソブチロニトリル（以後AIBNと略記する）と3-メルカプトプロピオン酸1.2部を用いてラジカル重合を行った。得られた末端カルボキシル基型ポリマー溶液に、テトラブチルホスホニウムブロマイド1部、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.1部、グリシジルメタクリレート1.7部を加えて、90℃で6時間反応させ、末端にエチレン性二重結合を導入した。

【0018】次いでこの溶液にp-トルエンスルホン酸1部を加え90℃で3時間加熱して、tert-ブチルエステルを分解し、カルボキシル基に変換した。このマクロモノマー〔重合体骨格の組成；メチルメタクリレート／メタクリル酸＝90／10（重量比）〕のポリスチレン換算数平均分子量は8300であった。得られたマクロモノマー溶液にアンモニア水を加え中和し、減圧下に脱溶剤してカルボキシレートアンモニウム塩を有するマクロモノマーAの固形分25%水溶液を得た。

【0019】

【実施例1】マクロモノマーAの水溶液40部（固形分として10部）、ブチルメタクリレート47部、スチレン23部およびブチルアクリレート20部を、花王

（株）製レベノールWZ（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、固形分26%）0.4部、同エマルゲン906（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、HLB＝10.8）1.5部および同エマルゲン935（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、HLB＝17.5）1.5部とともに、攪拌混合して乳化液を調製した。攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えたフラスコに、蒸留水70部、過硫酸カリウム0.4部、炭酸アンモニウム0.7部を入れ、窒素置換後80℃に保ち、前記乳化液を2時間かけて滴下した。その後1時間80℃に維持し、水性樹脂分散体を得た。

【0020】

【実施例2】参考例1と同様な方法により、重合体部分の組成がブチルメタクリレート／メタクリル酸＝90／

10（重量比）である末端メタクリロイル基マクロモノマー（ポリスチレン換算数平均分子量；8200）をアンモニア水で中和して、アンモニウムカルボキシレート有するマクロモノマーBを得、該マクロモノマーBの水溶液160部、エマルゲン906を1.5部、エマルゲン935を1.5部と、アゾビス（2-メチルブチロニトリル）0.5部を入れ、窒素置換後80℃に保った。上記フラスコ中に、メチルメタクリレート30部、スチレン16部および2-エチルヘキシルアクリレート14部からなる単量体混合液を、滴下ロートから2時間かけて滴下した。その後1時間80℃に維持し、水性樹脂分散体を得た。

【0021】

【実施例3】参考例1と同様な方法により、重合体部分の組成が2-エチルヘキシルアクリレート／アクリル酸＝80／20（重量比）である末端メタクリロイル基マクロモノマー（数平均分子量；5800）をトリエチルアミンで中和して、カルボキシレートアミン塩を有するマクロモノマーCを得、該マクロモノマーCの固形分20%の水溶液を使用して、以下の方法により水性樹脂分散体を製造した。攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えたフラスコに、マクロモノマーCの水溶液75部、水40部、エマルゲン906を1.5部、エマルゲン935を1.5部と過硫酸アンモニウム0.5部、炭酸アンモニウム0.7部を入れ、窒素置換後80℃に保った。上記フラスコ中に、ブチルアクリレート40部、スチレン5部およびブチルアクリレート40部からなる単量体混合液を、滴下ロートから2時間かけて滴下した。その後1時間80℃に維持し、水性樹脂分散体を得た。

【0022】

【実施例4】重合体部分の組成がブチルアクリレート／アクリル酸＝73／27（重量比）である末端メタクリロイル基マクロモノマー（数平均分子量；5000）をトリエチルアミンで中和して、カルボキシレートアミン塩を有するマクロモノマーDを得、該マクロモノマーDの固形分30%の水溶液を使用して、以下の方法により水性樹脂分散体を製造した。2-エチルヘキシルアクリレート80部、エチルアクリレート8部およびマクロモノマーDの水溶液40部を使用して、実施例3と同様な操作により水性樹脂分散体を得た。

【0023】上記実施例で得られた水性樹脂分散体について、以下の物性の測定を行った。

- 水性樹脂分散体の貯蔵安定性；水性樹脂分散体を25℃で1週間保管した後の外観を目視で評価。
 - 塗膜性能試験；水性樹脂分散体を軟鋼板に塗布し、25℃で1週間乾燥した後、以下の物性を測定した。
- ①光沢：光沢計を用い、60°鏡面反射率を測定した。

②密着性：ゴバン目テストによる。

③耐水性：25℃の水道水に2日間浸漬して塗面状態を肉眼で調べた。

【0024】c. 粘着性能試験；水性樹脂分散体を離型紙上に乾燥後の厚みが15～20 μ mとなるように塗布し、100℃で2分間乾燥した後、その上からコート紙を載せて粘着剤層を離型紙からコート紙へ転写して、試験用粘着シートを製作した。該シートを23℃、65%RHで1日状態調節した後、以下の物性を測定した。また、一旦50℃、95%RHで10日間保管した後、23℃、65%RHで1日状態調節したものについても同*

*様の物性を測定した。

①タック：JIS Z-0237に規定の球転法（ボール番号で評価）。

②粘着力：JIS Z-0237に規定の180℃剥離強度（被着体；ステンレス板、単位—g/25mm）。

③保持力：JIS Z-0237に規定の方法。貼り付け面積20mm×20mmで40℃で1kgの荷重をかけて保持時間または一定時間後のズレ幅を測定した。

【0025】

【表1】

	実施例			
	1	2	3	4
水性樹脂分散体 粒子径(μ m) 貯蔵安定性	0.12 良好	0.09 良好	0.15 良好	0.11 良好
塗膜性能 光沢(60度) 密着性 耐水性	92 合格 良好	93 合格 良好	評価せず	評価せず
粘着性能 常温保管 タック 粘着力 保持力	評価 せず	評価 せず	12 2320 5時間以上	13 2740 5時間以上
高温高湿保管 タック 粘着力 保持力	評価 せず	評価 せず	12 2280 5時間以上	12 2720 5時間以上

【0026】

【比較例1】実施例3のマクロモノマーCの水溶液75部に代えて、市販の反応性乳化剤エレミノールJS-2〔三洋化成工業（株）製；スルホン酸ソーダ単位を有するコハク酸アルキルエステルにエチレン性不飽和結合が※

（常温保管）

タック——11
粘着力——1330g/25mm,
保持力——94分で落下

【0027】

【比較例2】実施例3における中和前のマクロモノマー（固形分）15部、スチレン5部、アクリル酸ブチル40部およびアクリル酸2-エチルヘキシル40部を酢酸★（常温保管）

※導入されたアニオン性界面活性剤〕15部および蒸留水60部を用いて、水性樹脂分散体を得た。得られた水性樹脂分散体の粒径は0.15 μ mで、その貯蔵安定性は良好だった。また、粘着性能は以下のとおりである。

（高温高湿保管）

タック——3
粘着力——160g/25mm
保持力——2分で落下

★エチル50部に溶解し、AIBN1部を加えて、60℃で5時間、次いで70℃で2時間反応させ、グラフト共重合体の酢酸エチル溶液を得た。得られたグラフト共重合体の粘着性能は以下のとおりである。

（高温高湿保管）

9

タック——13
 粘着力——1050g/25mm,
 保持力——65分で落下

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、耐水性に優れる皮膜を形成する水性樹脂分散体を得られ、さらに該皮膜表面には、水性樹脂分散体の製造のために用いられたマクロモノマーに由来する光沢、硬度または撥水等の種々の特性が効果的に発現する。例えば、マクロモノマーを構成する主成分がメチルメタクリレートである場合に得られる水性樹脂分散体からは、光沢および表面硬度に優れる塗膜が得られ、またマクロモノマーを構成する主成分がフ

10

タック——13
 粘着力——950g/25mm
 保持力——56分で落下

ッ素系モノマーである場合に得られる水性樹脂分散体からは、撥水撥油性・耐汚染性に優れる皮膜が形成される。さらに、マクロモノマーを構成する主成分がアクリル酸ブチルやアクリル酸2-エチルヘキシルの場合には、耐衝撃性あるいはタックに優れる樹脂からなる水性樹脂分散体を得られる。本発明によって得られる水性樹脂分散体の主な用途としては、塗料、コーティング剤、粘着剤、接着剤および電子材料等が挙げられる。

10